Über das Studium

der

Oxydationsprodukte des Acenaphtens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Anselm.

Aus Lohr (Bayern).

Schweinfurt.

Druck von Fr. J. Reichardt.

1890.

Über das Studium

der

Oxydationsprodukte des Acenaphtens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Anselm.

Aus Lohr (Bayern).

Schweinfurt.

Druck von Fr. J. Reichardt.

1890.

Herrn

Dr. Alfred Kern

aus Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

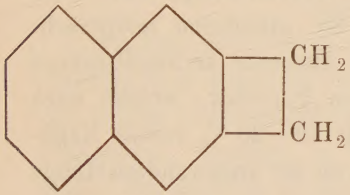
https://archive.org/details/IA41548815_0146

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

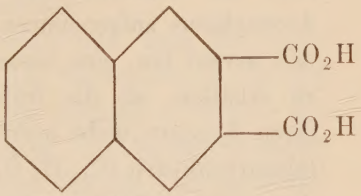
Herrn Professor Gräbe

an dieser Stelle für das grosse Interesse, welches derselbe meiner Arbeit entgegenbrachte, und für seine liebevolle Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die Oxydation des Acenaphtens C_{12} H_{10} ist zuerst von Behr und von Dorp[1]) studiert worden. Dieselben erhielten hiebei eine von ihnen „Naphtalsäure“ genannte Bicarbonsäure des Naphtalins. Am Schlusse ihrer Arbeit stellen sie für das Acenaphten, respektive für die Naphtalsäure folgende Konstitutionsformeln auf:



Acenaphten.



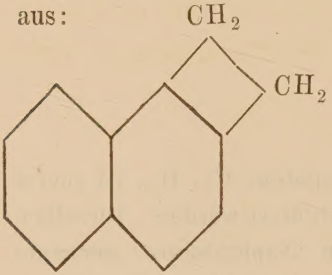
Naphtalsäure.

Neun Jahre später hat Terrise[2]) in einer Arbeit über Naphtalsäure darauf aufmerksam gemacht, dass sich bei der Oxydation des Acenaphtens noch ein zweiter, in Alkalien unlöslicher Körper bilde, dessen Natur und Konstitution er aber nicht näher beschreibt.

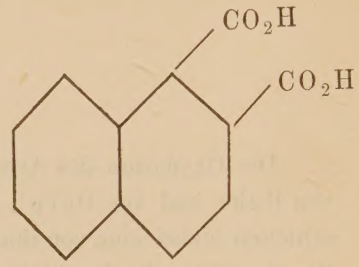
Zu gleicher Zeit stellte er, gestützt auf die Berthelot'sche Synthese des Acenaphtens[3]), aus Aethylnaphtalin, das wohl sicher der α Reihe angehört habe, und auf zahlreiche Reaktionserscheinungen, welche die Naphtalsäure als Orthoderivat charakterisieren, für dieselbe die Formel eines $\alpha_1 - \beta_1$ Substituenten auf. Nach

[1]) Ann. chem. pharm. 172. 266.
[2]) „ „ „ 227. 133.
[3]) Bull. soc. chim. 7. 275.

dieser Auffassung drückt also folgende schematische Formulierung die Konstitution dieser Körper am besten aus:



Acenaphten.



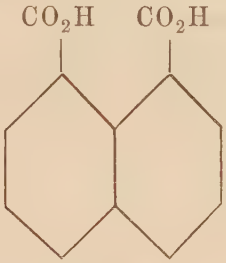
Naphtalsäure.

In neuerer Zeit haben Gräbe und Veillon abermals das Studium über die Oxydationsprodukte des Acenaphtens aufgenommen. Sie arbeiteten hauptsächlich darauf hin, eine bessere Ausbeute an Naphtalsäure zu erhalten, als die früheren Forscher, welche nach ihren Angaben nicht mehr als 12—20 % reines Naphtalsäureanhydrit ($C_{12} H_6 O_3$) von der angewandten Menge Acenaphten erhielten. Anstatt mit einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat zu oxydieren, wie es Behr und von Dorp angeben, und zu welchem Verfahren Terrise nach vergeblichen Versuchen, eine bessere Ausbeute zu erhalten, zurückgekehrt ist, oxydieren Gräbe und Veillon mit einem Gemenge von Kaliumbichromat und Eisessig. Hiedurch sind dieselben wirklich zu besseren Ausbeuten an Naphtalsäure gelangt und haben zu gleicher Zeit noch festgestellt, dass sich bei der Oxydation neben Naphtalsäure chinonartige Körper bilden.

In neuester Zeit haben Bamberger und Philipp[1]) durch den synthetischen Aufbau der Naphtalsäure aus Nitronaphtalsäure vom Schmelzpunkt 215°, von welcher Eckstrand[2]), ihr Entdecker gezeigt hatte, dass sie der

[1]) Ber. XVIII. 2881. [2]) Ber. XX. 241.

1—8 Reihe angehöre, endgültig bewiesen, dass auch in der Naphtalsäure die beiden Carbonylgruppen sich in der peri Stellung befinden müssen. Heute müssen wir also durch folgendes Schema die Konstitution der Naphtalsäure ausdrücken:



Naphtalsäure.

Da nun der Beweis geliefert war, dass die Naphtalsäure eine Bicarbonsäure des Naphtalins ist, in der die beiden Carbonylgruppen die Stellung 1—8 ($\alpha_1-\alpha_1$) einnehmen, erschien es wichtig, das Verhalten dieser Säure eingehender zu studieren und mit dem der Phtalsäure zu vergleichen.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Gräbe habe ich es unternommen:

1) Die Darstellung der Naphtalsäure noch weiter auszuarbeiten.
2) Die sich hiebei bildenden Oxydationsprodukte näher zu studieren.

Der Übersicht halber teile ich meine Arbeit in folgende Haupt- und Unterabteilungen:

I. Darstellung der Naphtalsäure.
II. Studium der Naphtalsäure:
   a) Einwirkung von Phosphorpentachlorid.
   b) Aetherifizierung der Säure.
   c) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure.
   d) Einwirkung von Brom.
   e) Einwirkung von Phenylhydrazin.

III. Hydronaphtalsäure.
  a) Darstellung.
  b) Eigenschaften und Salze.
  c) Methyl- und Aethyl-Aether.
  d) Einwirkung von Phosphorpentachlorid.
  e) Einwirkung von Brom.
  f) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.
  g) Verhalten der Säure beim Erhitzen.
IV. Acenaphtenchinon.

I.

Darstellung der Naphtalsäure.

Nach den Angaben von Gräbe und Veillon führe auch ich die Oxydation des Acenaphtens in einer Lösung von Eisessig aus. Nach einer Reihe von Versuchen bin ich bei folgenden Mengenverhältnissen stehen geblieben. Auf 100 gr. Acenaphten nehme ich 600 gr. Kaliumbichromat und 1200 ccm. Eisessig (s. G. 1,058). Ich leite die Reaktion auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 70—80° während 5 Stunden langsam ein. Erhitzt man im Anfang höher, so findet unter Kohlensäureentwicklung eine sehr stürmische Reaktion statt. Die Ausbeute an Naphtalsäure sinkt bis auf 50 % und noch tiefer herab. Nach dieser Zeit kann man ohne Gefahr die Temperatur bis zum Siedepunkt des Eis-Essig (118°) steigern. Es ist zweckmässig, den Kolben, in dem sich das Reaktionsgemisch befindet, im Ölbade zu erhitzen, man vermeidet dadurch, dass die Reaktionsmasse am Boden des Kolbens anbrennt, was in der Regel das Zerspringen des Kolbens zu Folge hat. Die Reaktion ist nach 25 stündigem Erhitzen beendet, das heisst innerhalb dieser Zeit steigen die Ausbeuten. Erhitzt man länger, so nimmt die Ausbeute zusehends ab. Man giesst nun den Inhalt des Kolbens in heisses Wasser, dem man soviel konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt hat, um das unlösliche Chromsalz, welches das Filtrieren verhindert, in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten ist die Naphtalsäure, respektive ihr Anhydrit als rotbraunes Pulver am Boden abgeschieden. Man giesst den grössten Teil der überstehenden Flüssigkeit ab, filtriert, wäscht mit heissem Wasser gut aus und löst das Produkt in kochender Natronlauge. Es ist notwendig,

Natronlauge zur Lösung anzuwenden, da das erhaltene rohe Reaktionsprodukt zum grössten Teil aus Naphtalsäureanhydrit besteht, welches in kohlensaurem Natron nur sehr schwer und allmählich löslich ist.

Mit Ausnahme von wenig Verunreinigungen, die man durch Filtrieren trennt, geht alles in Lösung, welche eine tief schwarzbraune Flüssigkeit darstellt, und aus der Salzsäure dunkelbraun gefärbte Naphtalsäure ausscheidet. Anstatt die so erhaltene rohe Säure durch Sublimation zu reinigen, das immer mit sehr grossen Verlusten verbunden ist, habe ich die neutral gemachte schwarzbraune Flüssigkeit mit Tierkohle entfärbt. Ein zweimaliges Kohlen mit 6—10 % chemisch reiner Blutkohle nimmt allen Farbstoff hinweg, die Flüssigkeit scheint nur noch schwach gelb gefärbt, und Salzsäure scheidet daraus die Naphtalsäure als sehr feine weisse, unter dem Mikroskop als wasserhell erscheinende Nadeln ab.

Hiebei sei bemerkt, dass schon die Reaktionswärme, die beim Ausfällen der Säure auftritt, genügt, um einen Teil der Säure in ihr Anhydrit zu verwandeln. Ebenso wird ein grosser Teil der Säure beim Trocknen auf dem Wasserbade, ja selbst über konzentrierter Schwefelsäure in ihr Anhydrit übergeführt. Um reine, Anhydrit freie Säure zu erhalten, ist es deshalb nötig, dieselbe unter Eiskühlung auszufällen und an der Luft trocknen zu lassen. Nur dadurch ist es möglich, bei einer Verbrennung mit Kupferoxyd gut stimmende Zahlen zu erhalten.

0,2340 gr. Subst. gaben mit CuO. verbrannt:

			Berechnet
0,5715 gr.	CO_2	= 66,5 % C	66,6 %
und 0,0810 gr.	H_2O	= 3,8 % H	3,7 %

Die auf diese Weise erhaltene Naphtalsäure ist für weitere Versuche vollkommen rein genug. Will man

sie aber noch weiter reinigen, so kann man folgende Wege einschlagen.

Völlig trocken ist sie in siedendem Eisessig leicht löslich und krystallisiert aus konzentrierten Lösungen beim Erkalten als Anhydrit in weissen Nadeln aus. Sind die Lösungen weniger konzentriert, so erhält man grosse wasserhelle Prismen. Bei dieser Reinigung verliert man über 10 %.

Es ist deshalb vorteilhafter und billiger, die Säure in konzentrierter Salpetersäure 1,4, von welcher sie in der Hitze absolut nicht angegriffen wird, zu lösen; etwaige Verunreinigungen werden hiebei oxydiert und beim Erkalten scheidet sie sich in schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Man verdünnt hierauf mit Wasser, wodurch die noch gelöste Säure völlig ausgefällt wird, filtriert, wäscht gut aus und trocknet bei 120 °. Wie bei dem Lösen in Eisessig geht auch hier die Säure quantitativ in ihr Anhydrit über.

Endlich habe ich noch beobachtet, dass man die Lösung des neutralen Natriumsalzes statt mit Salzsäure auch mit schwefliger Säure zersetzen kann. Auch hiebei wird die Säure in sehr feinen, weissen Krystallen erhalten.

Die Naphtalsäure geht bei 150 ° ohne zu schmelzen in ihr Anhydrit über, das scharf bei 266 ° schmilzt und zeigt sonst alle schon von Behr und von Dorp beschriebenen Eigenschaften.

In meinen letzten Versuchen habe ich auf diese Weise aus 100 gr. Acenaphten 125 gr. reine Naphtalsäure erhalten, die Theorie verlangt 140 gr., also beinahe quantitative Ausbeute, während alle früheren Forscher, die sich hiemit beschäftigten, nicht über 20 % Säure von der angewandten Menge Acenaphten erhielten.

II.

Studium der Naphtalsäure.

a) Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Dieses sonst so energisch chlorierende und Phtalsäure leicht in Phtalilchlorid überführende Mittel wirkt unter keinen Umständen auf Phtalsäureanhydrit ein. Weder bei gewöhnlicher, noch bei hoher Temperatur, weder in offenen, noch in geschlossenen Gefässen unter Druck. Unterhalb 200 ° ist überhaupt keine Reaktion zu bemerken, steigert man die Temperatur, so verkohlt der grösste Teil der Substanz. Um dieses zu vermeiden, habe ich es versucht, die Chlorierung in einem indifferenten Lösungsmittel, Benzol, Chloroform oder Ligroin zu bewerkstelligen, aber auch hier konnte ich keine Einwirkung konstatieren. Wurde unter Druck gearbeitet, so krystallisierte immer das unveränderte Anhydrit in schönen, dunkelgefärbten, federartigen Krystallen aus diesen Lösungsmitteln.

Anstatt des Anhydrites habe ich das Natriumsalz der Säure mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid unter Druck behandelt. Weder hier, noch bei Anwendung von Phosphoroxychlorid konnte ich eine Chlorierung bemerken. Phosphoroxychlorid löst in der Wärme das Natriumsalz auf und beim Erkalten krystallisiert unverändertes Naphtalsäureanhydrit aus.

Dieses Verhalten unterscheidet die Naphtalsäure in sehr charakteristischer Weise von der Phtalsäure und kennzeichnet sie als eine bedeutend weniger reaktionsfähige Säure.

Endlich habe ich auf das Natriumsalz der Naphtalsäure unter Druck eine 20 % Phosgenlösung in Toluol

einwirken lassen. Aber auch hier war bei einer Temperatur von 160 ° und einer Einwirkungszeit von 6 Stunden noch keine Chlorierung zu bemerken.

b) Aetherifizierung der Naphtalsäure.

Es ist nicht möglich, in ähnlicher Weise wie bei der Phtalsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Naphtalsäure einen neutralen Äther zu erhalten. Die Säure bleibt, auf diese Weise behandelt, vollständig unangegriffen, das heisst, beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas entsteht Naphtalsäureanhydrit, das in Alkohol schwer löslich ist und infolge dessen auskrystallisiert. Ebenso werden beim Kochen mit Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nur Spuren eines Äthers gebildet. Um zu den neutralen Äthern zu gelangen, ist es deshalb nötig, das Verfahren einzuschlagen, wie es Behr und von Dorp angeben für den Äthyläther. Man muss das Silbersalz mit Jodäthyl, beziehungsweise Jodmethyl unter Druck behandeln. Beide Äther krystallisieren aus Alkohol gut, sind leicht löslich in Äther und Aceton, können aber aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden. Der Äthyläther schmilzt bei 62 °, während der Methyläther erst bei 115 ° schmilzt. Beide Körper zeigen die Erscheinung der Überschmelzung. Bei der Verseifung liefern sie glatt und ohne Verlust Naphtalsäure. In der Erwartung, einen saueren Äther der Naphtalsäure zu erhalten, habe ich analog, wie bei der Phtalsäure, das Naphtalsäureanhydrit mit etwas mehr als der berechneten Menge absoluten Alkohols im zugeschmolzenen Rohre während zehn Stunden bis gegen 280 ° erhitzt. Im

ganzen machte ich fünf Versuche, indem ich bei der Temperatur 200 ° anfing und bei jedem weiteren Versuch die Temperatur um 20 ° steigerte. Nach dem Erkalten waren regelmässig in der Röhre schöne schwarze, metallglänzende, federartige Krystalle ausgeschieden, die sich aber als Naphtalsäureanhydrit vom Schmelzpunkt 266 ° erwiesen.

Phtalsäureanhydrit bildet unter den angegebenen Bedingungen sehr leicht sowohl die neutralen, wie die sauren Äther, es ist dies also ein weiterer Beweis, dass die Naphtalsäure viel beständiger ist, als die Phtalsäure.

c) Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure.

Gewöhnliche konzentrierte englische Schwefelsäure löst beim Erwärmen Naphtalsäure mit schwach violett fluoreszierender Farbe auf, bei Zusatz von Wasser scheidet sich jedoch wieder unverändertes Naphtalsäureanhydrit aus. Eine Sulferierung ist erst zu bemerken, wenn man eine Säure von 15 % destillierbarem Schwefelsäureanhydrit anwendet; doch gelingt es auch mit einer Säure von dieser Konzentration und der Temperatur des Wasserbades noch nicht, eine vollständige Sulferierung zu erreichen. Auf Zusstz von Wasser werden noch bedeutende Mengen von Naphtalsäureanhydrit ausgeschieden.

Bei Anwendung einer Schwefelsäure, die 30—35 % destillierbaren Anhydrites enthielt, ist es mir gelungen, die Naphtalsäure bei der Temperatur von 100 ° vollständig in die Sulfosäure zu verwandeln. Auf 5 Teile Naphtalsäureanhydrit habe ich 50 Teile dieser konzentrierten Schwefelsäure angewandt und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer Einwirkung von

20 Minuten bleibt die Reaktionsmasse auf Zusatz von Wasser völlig klar. Ein Beweis, dass keine Naphtalsäure mehr vorhanden ist. Die Reaktion wurde hierauf unterbrochen und der Inhalt des Kolbens auf wenig Eis ausgegossen. Alsbald scheidet sich die Sulfosäure quantitativ aus. Sie wurde auf der Saugpumpe möglichst gut von der Mutterlauge und der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und aus Wasser, in dem sie ungemein leicht löslich ist, umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt man sie in grossen, schwach gelb gefärbten Prismen. Zur weiteren Reinigung wurde sie in ihr Bariumsalz verwandelt und dieses mit der gerade nötigen Menge Schwefelsäure zersetzt und wieder krystallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen Prismen sind vollkommen farblos.

Die erste Mutterlauge wurde mit Kalkmilch übersättigt und heiss filtriert, es verlohnt sich jedoch nicht, dieselbe weiter zu verarbeiten, da man sozusagen nichts mehr von einem Calciumsalz erhält.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab, dass eine Monosulfosäure vorlag.

0,2300 gr. Substanz gaben: 0,1815 gr. $BaSO_4$, diesem entsprechen 10,39 % S und berechnet für $C_{10}H_5(CO_2H)_2SO,H = 10{,}8\,\%$ S.

Die Reaktion verläuft also im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} + H_2SO_4 = H_2O + C_{10}H_5 \begin{cases} (CO_2H)_2 \\ SO_3H \end{cases}$$

Die Säure ist in reinem Zustande vollkommen weiss, zieht an der Luft begierig Wasser an und schmilzt unter Wasserabgabe bei 195°; hiebei geht sie in ihr Anhydrit über. In Alkohol und Eisessig ist sie schwerer löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln als

Anhydrit aus, das bei 230° schmilzt und durch Auflösen in Wasser wieder die Säure bildet.

0,2560 gr. Substanz geben mit CuO und Bleichromat verbrannt:

0,4550 gr. CO_2 = 48,4 % C.
und 0,0720 gr. H_2O = 3,1 % H.

Berechnet für 48,64 % C.
Sulfosäure: und 2,70 % H.

0,2300 gr. Substanz gaben mit CuO und Bleichromat verbrannt:

0,4400 gr. CO_2 = 52,1 % C
und 0,051 gr. H_2O = 2,43 % H

Berechnet für das Anhydrit der Sulfosäure:

$$C_{10}H_5\begin{cases} C{-}O \\ >O \\ C{-}O \\ SO_3H \end{cases}$$ 51,79 % C und 2,13 % H

Die Salze sind in Wasser mit Ausnahme des Bleisalzes alle leicht löslich und farblos. Das Barium und Calciumsalz krystallisieren in zu Büscheln vereinigten Nadeln mit je einem Molekül Krystallwasser, während das Natrium und Kaliumsalz deren $1^1/_2$ Molekül enthält.

Die Analyse des Bariumsalzes ergab folgende Zahlen: 1,0215 gr. Substanz gaben: 0,7050 gr. $BaSO_4$ entspricht 40,5 % Ba; berechnet: 41,2 % Ba.

d) Einwirkung von Brom auf Naphtalsäureanhydrit.

Brom wirkt unter keinen Umständen auf Naphtalsäureanhydrit ein. Selbst nicht im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 290°. Der grössere Theil der Substanz verkohlt bei dieser Temperatur und dasjenige, was mit Alkohol extrahiert werden konnte, erwies sich als unverändertes Naphtalsäureanhydrit.

e) Einwirkung von Phenylhydrazin.

Erhitzt man je ein Molekül Naphtalsäureanhydrit mit einem Molekül Phenylhydrazin während einer halben Stunde im Ölbade auf 160—180°, so entsteht unter Austritt von einem Molekül Wasser eine Hydrazinverbindung der Naphtalsäure.

$$C_{10}H_6\begin{cases}CO\\ >O\\ CO\end{cases} + C_6H_5NHNH_2 = H_2O +$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}CNNHC_6H_5\\ >O\\ C=O\end{cases}$$

Dieser Körper krystallisiert aus Eisessig in gelbbraunen Nadeln und schmilzt bei 214°. Mit Kupferoxyd verbrannt erhielt ich folgende Zahlen:

0,1485 gr. Substanz gaben:
0,3990 gr. CO_2 = 74,65 % C
und 0,0596 gr. H_2O = 4,50 % H

Berechnet für $C_{10}H_6\begin{cases}CN_2HC_6H_5\\ >O\\ CO\end{cases}$
= 75,00 % C.
und 4,16 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,1762 gr. Substanz gaben:
15 cmm N. bei einem Barometerstand von 710 mm. und t = 20°
Gefunden = 9,4070 N.
Berechnet für obige Verbindung: 9,72 % N.

Auffallend ist, dass unter denselben Bedingungen kein weiteres Molekül Phenylhydrazin in die Verbindung eingeführt werden kann.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die Naphtalsäure im Vergleich zur Phtalsäure eine bedeutend weniger reaktionsfähige Säure ist.

III.

Hydronaphtalsäure.

a) Darstellung.

Mittelst Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor gelingt es selbst bei einer Temperatur von 220° noch nicht, die Naphtalsäure zu reduzieren. Es ist dies ein weiterer Beweis, dass die Säure weniger reaktionsfähig ist, als die Phtalsäure, welche nach Guye unter diesen Bedingungen Tetrahydrophtalsäure bildet.

Analog der Phtalsäure wird dagegen Naphtalsäure verhältnismässig leicht von Natriumamalgam in alkalischer, wässeriger Lösung hydriert und bildet sich hiebei hauptsächlich eine Bihydronaphtalsäure.

Bei meinen Versuchen, die Naphtalsäure zu reduzieren, habe ich beobachtet, dass man bei der Reduktion durch Wechseln der Bedingungen ganz verschiedene Ausbeuten und selbst verschiedene Resultate erhält. Da die Bereitung und besonders die Reinigung der verschiedenen sich bildenden Produkte sehr schwer und kompliziert ist, habe ich bei der Reduktion mein Hauptaugenmerk darauf gerichtet, unter welchen Bedingungen man immer ein und dieselbe einheitliche Säure erhält, und wie die besten Ausbeuten.

Demzufolge zerfallen meine Versuche in folgende Abteilungen:

1. Reduktion in der Kälte, beziehungsweise in der Wärme bei Vorhandensein von überschüssigem Natron.
2. Reduktion in der Kälte, beziehungsweise in der Wärme, wobei das überschüssige Natron durch Kohlensäure in kohlensaures Natron übergeführt wird.

Ich will vorausschicken, dass das Mittel, um zu erkennen, ob alle Naphtalsäure in Hydrosäure übergeführt ist, darin besteht, dass eine frisch bereitete Lösung von Natriumbisulfit Naphtalsäure aus ihrem neutralen Natriumsalz ausfällt, während die Hydrosäure nicht gefällt wird.

1. Reduktion in der Kälte, beziehungsweise in der Wärme bei Vorhandensein von überschüssigem Natron.

10 gr. Naphtalsäure wurden in überschüssiger Natronlauge und 200 ccm. Wasser gelöst und 4 % Natriumamalgam in Stücken bis zu 200 gr. zugesetzt.

Bei Anwendung von reiner Naphtalsäure verläuft die Reaktion ohne Schäumen und ist nach einem Verbrauch von 1500 gr. Natriumamalgam in einer Zeit von 10 Tagen nicht völlig beendet. Die Einwirkung des Amalgams wird nach 5 Tagen sehr träge. Wird die Lösung zu konzentriert, so schadet dieses nichts, man setzt einfach dann alle Tage etwas Wasser hinzu.

Die stark alkalische Flüssigkeit wird vom Quecksilber getrennt nnd mit konzentrierter Salzsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt. Man lässt nun einige Zeit stehen und filtriert von einigen Verunreinigungen, die hauptsächlich vom Natriumamalgam herrühren, ab. Aus dem Filtrat wird die Säure mit überschüssiger Salzsäure freigemacht.

Sie stellt so einen gut krystallisierten Körper dar, der aber, um sich vollständig auszuscheiden, eine Zeit von mindestens 24 Stunden nötig hat. In der Mutterlauge war fast nichts mehr von einer anderen Substanz nachzuweisen.

Zur Trennung des Reduktionsproduktes von noch unveränderter Naphtalsäure habe ich folgenden Weg

genommen. Das Gemenge wurde in siedendem Eisessig gelöst, hiedurch wird die Naphtalsäure in ihr Anhydrit übergeführt und es scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge des letzteren mit Hydronaphtalsäure aus. Bei ganz kurzem Behandeln mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat, löst sich nur Hydronaphtalsäure. Mit Salzsäure gefällt und über Schwefelsäure getrocknet zeigt dieselbe keinen Schmelzpunkt. Unter Gelbfärbung tritt bis 200° Zersetzung ein. Das sofort wieder fest gewordene Produkt erleidet bei einer Steigerung der Temperatur bis gegen 280° eine abermalige Zersetzung und bleibt dann flüssig.

Reduktion in der Hitze.

In der Hitze unter denselben Bedingungen geht die Reduktion bedeutend schneller und vollständiger vor sich.

Um 10 gr. Naphtalsäure zu reduzieren, hat man nur 1000 gr. Amalgam nöthig, die Reduktion verläuft normal, ohne zu schäumen und erreicht ihren Höhepunkt nach 10—12 Stunden. Das mittelst Salzsäure freigemachte Reduktionsprodukt ist fast frei von Naphtalsäure und zeigt beim Erhitzen dieselben Erscheinungen, wie das in der Kälte reduzierte.

Bei beiden Versuchen ist die Ausbeute an Hydronaphtalsäure nicht sehr gut. Im ersteren Falle, das heisst bei der Reduktion in der Kälte erhält man aus 10 gr. Naphtalsänre nur 4—5 gr. Hydrosäure, im letzteren, also bei der Reduktion in der Hitze 5—6 gr.

2. Reduktion, wobei das überschüssige Natron in kohlensaures Natron übergeführt wird.

Eine merkwürdige, auffallende Veränderung wird in der Reduktion hervorgebracht, wenn man das durch

Zusatz von Natriumamalgam entstehende überschüssige Natron mittelst eines schwachen Kohlensäurestromes in kohlensaures Natron verwandelt. Einmal geht die Reduktion bedeutend schneller vor sich, zweitens ist die Ausbeute an Hydrosäure eine viel grössere.

Reduziert man auf diese Weise in der Kälte, so ist auch hier nur schwierig eine vollständige Reduktion zu erhalten. Mit Leichtigkeit aber wird alle Naphtalsäure in die Hydrosäure übergeführt, wenn man die Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden erhitzt. Hiebei habe ich die Beobachtung gemacht, dass man ein schöneres, besonders weniger gefärbtes Reduktionsprodukt erhält, wenn man bei Luftabschluss arbeitet, ich meine damit in Gefässen, die mit einem Rückflusskühler verbunden sind.

Ich bediene mich zur Darstellung der Säure eines Papinschen Topfes, wo an Stelle des Ventils ein Rückflusskühler angebracht ist, und verfahre folgendermassen:

50 gr. Naphtalsäure werden in $1^1/_2$ Liter Wasser und der eben nötigen Menge krystallisierter Soda gelöst. Man erhitzt nun zum schwachen Sieden und fügt Natriumamalgam in Stücken bis zu 500 gr. hinzu. Schon nach einem Verbrauch von 1500 gr. Amalgam und einer Zeit von 6 Stunden kann man mittelst Bisulfat keine Naphtalsäure mehr nachweisen.

Durch das Kühlrohr leite ich während der ganzen Operation einen langsamen Strom von Kohlensäure in die Lösung ein. Man macht die Säure, wie oben angegeben, mittelst Salzsäure, nachdem man vorher von einigen Verunreinigungen und etwas Kieselsäure, die vom Email des Papinschen Topfes herrührt, abfiltriert hat, frei, filtriert auf der Saugpumpe, wäscht gut aus und trocknet auf dem Wasserbade. Man erhält auf diese

Weise 45—50 gr. einer Hydrosäure, die völlig frei von Naphtalsäure ist und zu ihrer Reinigung nur nochmals mit Soda aufgelöst und mit Säure ausgefällt zu werden braucht. Wie die auf anderem Weg dargestellten Säuren zersetzt sie sich gegen 200 ° unter Gelbfärbung. Es sei hier bemerkt, dass je nachdem man schnell oder weniger schnell erhitzt, die Zersetzung 5 ° höher oder tiefer eintritt.

Die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt ergab Zahlen, die auf eine Bihydronaphtalsäure stimmen.

I. 0,2220 gr. Subst. gaben: 0,0095 gr. H_2O
und 0,5371 gr. CO_2.

II. 0,2497 gr. Subst. gaben: 0,1057 gr. H_2O
und 0,6050 gr. CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_8(CO_2H)_2$ = %C = 66,05
%H = 4,40.

	Gefunden: I.	II
%C	65,99	65,64
%H	4,75	4,81.

Eigenschaften.

Mit Salzsäure gefällt, stellt sie einen in feinen weissen Nadeln krystallisierenden Körper dar. Unter dem Mikroskop betrachtet erweist sie sich als vollständig einheitlich, die Nadeln erscheinen als Prismen und stellen zum allergrössten Teil sehr charakteristische Kreuzungszwillinge dar.

Die Säure ist leicht löslich in siedendem Eisessig, Äthyl- und Methyl-Alkohol und kann besonders aus letzterem sehr gut krystallisiert erhalten werden. Von Äther wird nur wenig aufgenommen, in Wasser ist sie schwer löslich und fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Analog der Bihydrophtalsäure entfärbt Hydronaphtalsäure, mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, eine schwach alkalische Lösung von Kaliumpermanganat sofort, es entsteht eine klare, braune Lösung, die alsbald Manganhyperoxyd ausscheidet. Wenn man einen Überschuss von Permanganat zugesetzt hat, so kann man aus der mit schwefliger Säure entfärbten Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, mittelst Äther gar nichts mehr extrahieren. Ein Beweis, dass die Säure vollständig zerstört ist.

Eine ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen mit Hydronaphtalsäure reduziert und das Silber hiebei als schwarzes Pulver abgeschieden.

Aus dem Verhalten zu Natriumbisulfit, das Naphtalsäure aus seiner neutralen Salzlösung ausscheidet und Hydronaphtalsäure nicht, geht hervor, dass letztere Säure eine bedeutend stärkere sein muss.

Eine eigentümliche Veränderung wird in der Naphtalsäure durch die Addition von 2 Wasserstoffatomen hervorgebracht: Die sonst mit der grössten Leichtigkeit in ihr Anhydrit übergehende Naphtalsäure verliert durch die Aufnahme dieser beiden Wasserstoffe diese Eigenschaft völlig. Weiter unten beschriebene Versuche zeigen, dass es mir nicht gelungen ist, das Anhydrit der Hydronaphtalsäure zu erhalten.

Ein weiterer sehr charakteristischer Unterschied, der durch die beiden addierten Wasserstoffatome verursacht wird, ist, dass Hydronaphtalsäure beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniak selbst in der Hitze nicht in das Imid übergeht, sondern nur das Ammoniumsalz bildet, während Naphtalsäure selbst beim Kochen mit wässerigem Ammoniak schon Imid bildet, das in Wasser sehr schwer löslich ist und sich deshalb sofort ausscheidet.

Salze der Hydronaphtalsäure.

Das Kalium- und Natriumsalz dieser Säure wurde dadurch bereitet, dass die Säure mit Kalium-, respektive Natriumcarbonat neutralisiert wurde. Beide Salze krystallisieren mit 1 Molekül Krystallwasser in schönen, weissen, glänzenden Blättchen.

Das Barium- und Calciumsalz wurden erhalten durch Fällen einer konzentrierten Lösung des Natriumsalzes mit Barium-, respektive Calciumchlorid. Beide krystallisieren aus Wasser mit je 1 Molekül Krystallwasser in schönen, zarten, weissen Nadeln.

Die Analyse des Bariumsalzes hat folgende Zahlen ergeben: 0,2150 gr. Substanz gaben:

0,1400 gr. $BaSO_4$ = 38,27 % Ba

Berechnet = 38,8 % Ba.

Das Silbersalz ist verhältnismässig sehr lichtbeständig und wird erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Aus sehr verdünntem Alkohol kann man es in sehr feinen, weissen, glänzenden Blättchen erhalten.

Bleiacetat erzeugt in der neutralen Lösung des Natriumsalzes sofort einen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist.

Merkurichlorid lässt die Lösung anfangs klar, bei gelindem Erwärmen scheidet sich aber sofort das Quecksilbersalz als weisser, körniger Niederschlag aus.

Das Ammoniumsalz ist nur schwer krystallisiert zu erhalten und trocknet in der Regel zu einer gummiartigen Masse ein.

c) Aetherifizierung der Hydronaphtalsäure.

1. Äthyläther.

Ich habe diesen Äther bereitet, wie es Gräbe und

Born angeben bei ihren Versuchen über Hydrophtalsäure. Man leitet gut getrocknete Salzsäure in die mit Eis gekühlte alkoholische Lösung der Säure. Nach Sättigung der Lösung überlässt man das Ganze gut verkorkt zur vollständigen Ätherifizierung während 24 Stunden sich selbst, destilliert hierauf die überschüssige Salzsäure und den grössten Teil des Alkohols ab, und fällt den Äther mittelst Wasser aus. So erhalten stellt er ein Öl dar, das zunächst mit Natriumcarbonat zur Entfernung etwa noch vorhandener Säure geschüttelt wurde. Er destilliert unzersetzt und krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, tafelförmigen Krystallen. Er schmilzt bei 71,5°, zeigt die Erscheinung der Überschmelzung und ist leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, kann jedoch aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden.

Eine Verbrennung mit CuO hat folgende Zahlen ergeben:

I. 0,1482 gr. Substanz gaben: 0,3790 gr. CO_2
und 0,0920 gr. H_2O

II. 0,3500 gr. Substanz gaben: 0,8952 gr. CO_2
und 0,2105 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_8(C_2O_4C_2H_5)_2$ = % C 70,07 %
% H 6,56

Gefunden:

I.	II.
69,76	69,75
6,88	6,68

Die Herren Dupark und Royer hatten die Güte, die Krystalle zu bestimmen und geben mir folgendes darüber an:

Farblose, durchsichtige, tafelförmige, abgeplattete Krystalle. Nach der zweiten Axe sind die Flächen (001)

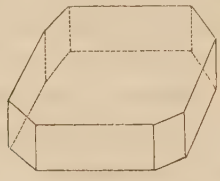
und (100(010) sehr gut entwickelt, die Fläche (110) erscheint klein.

System: Klinorhombisch.

$\beta = 107' 19'$

$a : b : c = 1{,}1729 : 1 : ?$

Winkel der Normalen:	Berechnet:
$(100) : (001) = 72^0 41'$	—
$(100) : (110) = 48_1 14'$	—
$(001) : (110) = 78^0 35'$	$98^0 34'$



2. Methyläther.

Auf dieselbe Weise wie der Äthyläther bereitet, stellt er, aus Methylalkohol krystallisiert, schöne, farblose, gut ausgebildete Krystalle vor, die bei 51^0 schmelzen und unzersetzt destillieren.

Eine Verbrennung mit CuO hat folgende Zahlen ergeben:

0,1500 gr. Substanz gaben: 0,3804 gr. CO_2
und 0,0785 gr. H_2O.

Berechnet für Hydrosäuremethyläther:	Gefunden:
$\%$ C = 68,3 $\%$	69,2 $\%$
$\%$ H = 5,69 $\%$	5,73 $\%$

Die Herren Dupark und Royer hatten die Güte, auch diese Krystalle zu bestimmen, doch teilten sie mir ihre Ergebnisse noch nicht mit.

d) Einwirkungen von Phosphorpentachlorid.

Das Verhalten gegen Chlorphosphor habe ich untersucht in der Hoffnung, das Anhydrit der Hydrosäure

zu erhalten. Ich habe 1 Molekül Säure mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid in einer Reibschale zusammengerieben. Unter Temperaturerhöhung und Gelbfärbung tritt sofort Reaktion ein, etwas Salzsäure entweicht dabei. Um das Phosphoroxychlorid zu verjagen, habe ich die Reaktionsmasse mässig erwärmt und über dieselbe einen trockenen Luftstrom geleitet. Das Produkt war in kochendem Alkohol löslich und beim Erkalten krystallisierten schöne gelbe Nadeln aus. Ein Schmelzpunktversuch ergab, dass sich Naphtalsäureanhydrit gebildet hatte, das glatt bei 266° schmolz.

Diese Reaktion zeigt, dass die Hydronaphtalsäure bei der Einwirkung von Chlorphosphor leicht die addierten beiden Wasserstoffatome abgibt. In diesem Falle wird wahrscheinlich erst das Anhydrit gebildet, das bei Gegenwart von Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid seine 2 Atome Wasserstoff verliert und in Naphtalsäureanhydrit übergeht.

$$\underbrace{C_{10}H_8(CO_2H)_2}_{\text{Bihydronaphtalsäure}} + PCl_5 = \underbrace{C_{10}H_8\begin{cases}CO\\>O\\CO\end{cases}}_{\text{Dihydronaphtalsäureanhydrit}} + {}_2HCl$$

$$C_{10}H_8\begin{cases}CO\\>O\\CO\end{cases} + POCl_3 = \underbrace{C_{10}H_6\begin{cases}CO\\>O\\CO\end{cases}}_{\text{Naphtalsäureanhydrit.}} + H2$$

Ein ganz analoges Verhalten zeigt nach Bayer die Dihydrophtalsäure. Beim Behandeln mit Chlorphosphor entsteht auch hier nicht Hydrosäureanhydrit, sondern Phtalsäureanhydrit.

e) Einwirkung von Brom.

1. In wässeriger alkoholischer Lösung.

Lässt man Brom zu einer Lösung von Hydronaphtalsäure in 2 Teilen Methylalkohol und 5 Teilen Wasser unter Eiskühlung langsam zutropfen, so verschwindet die Farbe des Broms sofort und nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung farblose Krystalle aus, die sich jedoch als bromfrei erwiesen und als Naphtalsäureanhydrit erkannt wurden.

$$C_{10}H_8(CO_2H)_2 + Br_2 = {}_2HBr + H_2O$$

$$C_{10}H_6\begin{cases} CO \\ >O \\ CO \end{cases}$$

Naphtalsäureanhydrit.

Hydrophtalsäure bildet nach Bayer unter diesen Umständen ein Dibromid.

2. Auf fein verteilte Hydronaphtalsäure.

Ich habe bei diesem Versuch nach den Angaben von Bayer (Ber. XIX, 1810) gearbeitet.

Auf kleine Uhrgläser bringt man etwa 0,5 gr. von der höchst fein gepulverten Säure und lässt während 50 Stunden Bromdämpfe darauf einwirken. Hydrophtalsäure addiert unter diesen Umständen 2 Atome Brom. Die Hydronaphtalsäure ist nach Einwirkungszeit von 50 Stunden in eine braune, schmierige Masse verwandelt. Ich habe zunächst das überschüssige Brom verjagt und die hinterbleibende, gelbbraun gefärbte Masse mit schwefliger Säure entfärbt. Das hinterbleibende weisse Produkt erweist sich jedoch als bromfrei und ist nichts weiteres als Naphtalsäureanhydrit.

f) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.

Nach Bayer ist das beste und sicherste Mittel, die Hydrophtalsäuren zu charakterisieren, die Addition von Bromwasserstoffsäure.

Nach seinen Angaben habe auch ich auf meine Hydronaphtalsäure Bromwasserstoffsäure einwirken lassen. Und zwar habe ich 1 gr. Hydronaphtalsäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100° behandelt. Nach zehnstündigem Erhitzen ist die Hydronaphtalsäure zum grössten Teil verschwunden, das heisst ein Teil ist mit intensiv roter Farbe in Lösung gegangen, der andere in eine braune, schmierige Masse verwandelt. Aus dem gelösten Teil fällt beim Verdünnen mit Wasser ein etwas rötlich gefärbter Körper aus, der sich aber als Naphtalsäureanhydrit erweist; die Schmiere, aus Methylalkohol krystallisiert, zeigte, dass es noch unveränderte Hydrosäure war.

Die Hydronaphtalsäure hat, wie aus allen diesen und noch folgenden Versuchen hervorgeht, die ausgesprochene Tendenz, mit grosser Leichtigkeit die zwei addierten Wasserstoffatome abzugeben und Naphtalsäureanhydrit zu bilden.

Konzentrierte Salpetersäure, 1,4 wie verdünnte, lösen unter Stickoxydentwicklung die Hydronaphtalsäure auf, beim Erkalten oder beim Ausfällen mit Wasser erhält man einen gelben Körper, der aus Alkohol umkrystallisiert sich als Naphtalsäureanhydrit erweist. Hiebei hinterbleiben geringe Mengen eines gelben Körpers, der in Alkohol sehr schwer löslich ist, sich bei einer Temperatur von 145° unter Schwärzung zersetzt, und das dann bei 230° schmilzt.

Wie scheint, bilden sich beim Behandeln der Hydro-

naphtalsäure mit Salpetersäure neben Naphtalsäureanhydrit geringe Mengen von Nitronaphtalsäure, welche nach Quinke (Ber. XXI. 1460) in gelben Nadeln krystallisiert, sich bei 140—150° zersetzt unter Anhydritbildung, das dann bei 220° schmilzt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Hydronaphtalsäure in der Wärme mit stark violett fluoreszierender Farbe auf und auf Zusatz von Wasser fällt Naphtalsäureanhydrit vom Schmelzpunkt 260° aus.

Hydrophtalsäure wird nach Gräbe und Born beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Benzoësäure übergeführt.

$$C_6H_6(CO_2H)_2 + H_2SO_4 = \underbrace{C_6H_4(CO_2H)_2}_{\text{Phtalsäure.}} + SO_2 + 2H_2O$$

$$C_6H_4(CO_2H)_2 = \underbrace{C_6H_5(COOH)}_{\text{Benzoësäure.}} + CO + H_2O$$

Ebenso wirkt nach diesen Forschern verdünnte Salpetersäure.

Sämtliche Versuche haben gezeigt, dass die beiden addierten Wasserstoffatome in der Hydronaphtalsäure viel weniger fest gebunden wird, als in der Hydrophtalsäure.

g) Verhalten der Hydronaphtalsäure beim Erhitzen.

Ein ganz besonderes Interesse habe ich darauf gelegt, die Körper näher kennen zu lernen, die sich bei der Zersetzung der Hydronaphtalsäure in der Hitze bilden.

Erhitzt man Hydronaphtalsäure gegen 200°, so färbt sie sich gelb und zersetzt sich unter starkem Aufschäumen, indem sie Wasser und Kohlensäure abgibt. Und zwar verlieren:

1,1448 gr. Substanz 0,1930 gr. H_2O und CO_2.

Das Produkt wird nach der Reaktion sofort fest und stellt einen gelben, körnigen Körper dar. Ich behandelte dasselbe zunächst in der Kälte mit kohlensaurem Natron. Der grössere Teil geht hiebei mit gelber Farbe in Lösung und Salzsäure scheidet daraus einen Körper von graugelber Farbe aus. An der Luft getrocknet stellt es einen Körper dar, der in Natriumcarbonat nicht mehr in der Kälte vollständig löslich ist und der aus keinem der bekannten Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden kann.

Zur Analyse wurde dieser Körper fraktioniert, mit Salzsäure gefällt, der erste Teil verworfen, der zweite gab gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt, folgende Zahlen:

I. 0,1485 gr. Substanz gaben:
0,4125 gr. CO_2 = 75,7 % C
und 0,0662 gr. H_2O = 4,91 % H
II. 0,1935 gr. Substanz gaben:
0,5364 gr. CO_2 = 95,6 % C
und 0,0860 gr. H_2O = 4,93 % H.

Der Kohlenstoffgehalt würde einer Bihydronaphtalsäure entsprechen, dieselbe verlangt 75,85 % C, dagegen ist der Wasserstoffgehalt für diese Säure zu niedrig, die Theorie verlangt 5,7 %. Für Naphtoësäure würde umgekehrt der Wasserstoff stimmen, dagegen ist der Kohlenstoffgehalt zu gering. Für Naphtoësäure stimmen auch die entsprechenden Eigenschaften der neuen Säure nicht. Die Schmelzpunkte der beiden Naphtoësäuren liegen bei 160° und 182°, während die neue Säure bei 270° noch nicht schmilzt.

Der in Natriumcarbonat unlösliche Teil löst sich leicht bei schwachem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge.

Die Analyse des mit Salzsäure gefällten Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,1442 gr. Substanz gaben:
0,3880 gr. CO_2 = 72,7 % C
und 0,0653 gr. H_2O = 5,01 % H

II. 0,1415 gr. Substanz gaben:
0,3750 gr. CO_2 = 72,65 % C
und 0,0631 gr. H_2O = 4,95 % H.

Der Kohlenstoffgehalt der Verbindung spricht dafür, dass ein Anhydrit vorliege, doch ist einmal auffallend der hohe Wasserstoffgehalt und dann ist nicht anzunehmen, dass ein Anhydrit, in Alkalien gelöst, mit Mineralsäuren als solches wieder ausgefällt wird.

Das Anhydrit der Naphtalsäure verlangt:
3,5 % H und 72,7 % C.

Das der Hydronaphtalsäure:
4,0 % H und 72,0 % C.

Um diese Körper näher und sicher zu charakterisieren, ist ein eingehenderes Studium nötig.

Wie schon früher, bei den Eigenschaften der Hydronaphtalsäure erwähnt, tritt bei Steigerung der Temperatur bis gegen 280° eine abermalige Zersetzung ein, es entweicht ebenfalls Wasser und Kohlensäure, die Masse schmilzt zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer spröden, gelbbraunen, grünlich fluoreszierenden, durchscheinenden, dem Kolophonium vollständig ähnlich sehenden Masse erstarrt.

Zunächst behandelte ich die fein gepulverte Substanz in der Kälte mit kohlensaurem Natron. Und zwar digerierte ich solange, bis nichts mehr gelöst wurde. Aus der gelb gefärbten Lösung scheidet Salzsäure einen weissen Körper aus, der sich an der Luft sofort braunrot färbt. Er wurde möglichst rasch auf der Saugpumpe

filtriert, gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig und Chloroform, schwer löslich und krystallisiert aus letzterem in schönen, völlig weissen, perlmutterglänzenden Würfeln, erweist sich aber als chlorhaltig. Der so krystallisiert erhaltene Körper, wie der mit Salzsäure gefällte ist in kohlensaurem Natrium, ja selbst in fixen Alkalien nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen. Derselbe schmilzt bei 300° noch nicht, verliert aber bei 140° sein sämtliches Chlor. Hiebei werden die perlmutterglänzenden Krystalle matt und es ist anzunehmen, dass dieser Körper mit einem Molekül Chloroform krystallisiert.

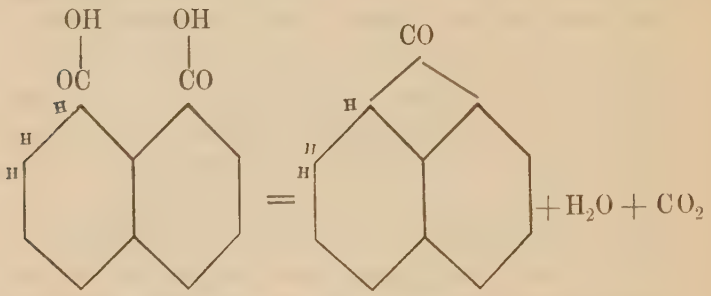
Bei dem Behandeln mit Natriumcarbonat in der Kälte bleibt als grössere Menge ein gelber Körper zurück, der sehr leicht in Benzol und Chloroform löslich ist und aus diesen Lösungsmitteln in sehr schönen, feinen, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 210° krystallisiert.

Dieser Körper mit Kupferoxyd verbrannt liefert folgende Zahlen:

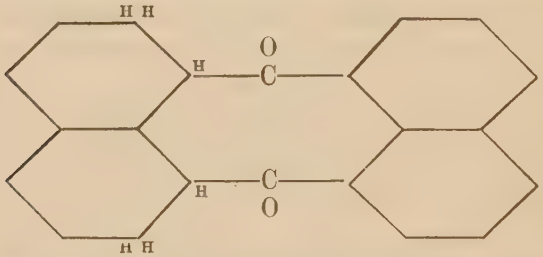
I. 0,2520 gr. Substanz gaben:
0,1235 gr. H_2O = 5,44 % H
und 0,7775 gr. CO_2 = 84,12 % C.
II. 0,1322 gr. Substanz gaben:
0,0610 gr. H_2O = 5,12 % H
und 0,4085 gr. CO_2 = 84,2 % C.

Diese Zahlen stimmen auf einen Keton, der sich dadurch gebildet hätte, dass aus der Hydronaphtalsäure beim Erhitzen je ein Molekül Wasser und ein Molekül Kohlensäure ausgetreten sind und sich ein Keton von der Formel $C_{11}H_8O$ gebildet hätte; dieser Körper verlangt 5,12 % H
und 84,3 % C.

Dieser Vorgang liesse sich durch folgende Formel ausdrücken:



Wie aus dem folgenden hervorgeht, dürfte es wahrscheinlich sein, dass diese Formel zu verdoppeln ist.



Freilich müsste dabei ein Ring von 8 Atomen Kohlenstoff angenommen werden, und stelle ich deshalb diese Formel nur unter allem Vorbehalt auf.

Für die kompliziertere Formel sprechen die bei den Dampfdichtebestimmungen gemachten Beobachtungen.

Wie aus denselben hervorgeht, tritt bei der Temperatur des siedenden Schwefels schon Zersetzung ein, da die Gasentwicklung eine sehr unregelmässige ist und ziemlich lange andauert. Gefunden wurde hiebei 8,3, während der einfachen Formel 5,4 und der verdoppelten 10,8 entspricht.

Ein Keton, dessen Zusammensetzung diejenige der einfachen Form ist, muss aber jedenfalls einen Siedepunkt besitzen, der niedriger als der des siedenden

Schwefels ist. Das für die einfache Formel zu hoch gefundene Resultat kann also nicht daher rühren, dass die Temperatur bei der nach Viktor Meyer ausgeführten Dampfdichtebestimmung zu niedrig war.

Um aber in dieser Beziehung sicher zu gehen, habe ich eine zweite Bestimmung in siedendem fünffachen Schwefelphosphor ausgeführt. In diesem Falle war die Substanz, obwohl der Apparat vorher mit Stickstoff gefällt wurde, vollkommen verkohlt, wie auch daraus hervorgeht, dass die Dampfdichte noch geringer gefunden wurde, als diejenige, die der einfachen Form entspricht.

Um die chemische Natur des Ketons weiter festzustellen und zu charakterisieren, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die allerdings mehr gegen, als für die Annahme eines Ketons sprechen.

Zur Charakterisierung der Ketone benützt man in der Regel diejenigen Verbindungen, die sie mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin bilden. Diese Verbindungen bei vorliegendem Körper unter den gewöhnlichen Bedingungen zu erhalten, ist mir nicht gelungen. Dadurch ist aber die Möglichkeit obiger Ketone, besonders bei Annahme der verdoppelten Formel nicht ausgeschlossen, da wir in neuerer Zeit verschiedene Körper kennen gelernt haben, die in die Reihe der Ketone zweifellos gehören, aber keine Acetoxime und Phenylhydrazinverbindung bilden.

Der Körper mit kaustischem Kali geschmolzen wird bei einer Temperatur von 250° fast nicht angegriffen, es bilden sich Spuren von Naphtol, die ich aber nur durch den dem Naphtol eigenen Geruch erkennen konnte. Ebenso bleibt der Körper beim Behandeln mit alkoholischem Kali unter Druck unverändert.

Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn beim Erwärmen mit roter, prachtvoll fluoreszierender Farbe.

Die Reduktion des Ketons zu dem ihm entsprechenden Kohlenwasserstoff wurde auf die verschiedenste Weise versucht. Bei der Destillation mit Zinkstaub erhält man so zu sagen nichts von einem Reduktionsprodukt. Ebenso wird der vermeintliche Keton nicht angegriffen von Zinnchlorid und Salzsäure und nur sehr schwer von Natriumamalgam bei tagelangem Stehen. Es gelingt, ein Reduktionsprodukt zu erhalten, wenn man den Körper mittelst Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° erhitzt. Ich habe 1 gr. Substanz mit 2,5 gr. rotem Phosphor und 5 gr. frisch destillierter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr während 6—8 Stunden bei einer Temperatur von 180° auf einander einwirken lassen. Nach dem Erkalten ist in der Röhre ein ungemein starker Druck und die Substanz in eine schmierige Masse verwandelt. Die Wände der Röhre sind voll von Jodphosphoniumkrystallen. Ich habe zunächst das Ganze mit warmem Wasser behandelt, um dieses Jodphosphonium zu entfernen. Den getrockneten Rückstand habe ich in Chloroform gelöst und von etwas unangegriffenen Phosphor abfiltriert. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Harz, das sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform löst, aber aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden kann. Zur Reinigung habe ich einen Teil in Chloroform gelöst und mit Alkohol, in dem es schwer löslich ist, ausgefällt. Einen anderen Teil habe ich, da es unzersetzt destilliert, der Destillation unterworfen. Die Analysen dieser auf verschiedene Weise gereinigten Körper stimmen unter sich, aber nicht auf einen dem oben erwähnten Keton entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Mit Kupferoxyd verbrannt erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,1888 gr. Substanz gaben:

0,1791 gr. H_2O = 10,58 % H

und 0,5924 gr. CO_2 = 85,55 % C

96,13 %

II. 0,1220 gr. Substanz gaben:

0,1145 gr. H_2O = 10,4 % H

und 0,3820 gr. CO_2 = 85,39 % C

95,79 %

Es ist kaum anzunehmen, dass die fehlenden 4 % Sauerstoff sind, vielmehr ist wahrscheinlich, dass diese Verbindung nicht vollkommen rein ist. Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper in einem reineren, besonders in einem krystallisierten Zustand zu erhalten und wird ein eingehenderes Studium erst zeigen, inwieweit die oben aufgestellte Formel für diesen Körper richtig ist oder nicht.

IV.

Acenaphtenchinon.

Unterbricht man die Oxydation des Acenaphtens nach 8—10 Stunden und untersucht man die Produkte näher, die sich auf Zusatz von Wasser ausscheiden, so findet man erstens, dass ein grosser Teil des Acenaphtens noch unangegriffen ist. Dieses unangegriffene Acenaphten eliminiert man dadurch am besten, dass man das getrocknete Produkt mit Ligroin in der Wärme extrahiert. Acenaphten ist in siedendem Ligroin sehr leicht löslich und kann so vollständig entfernt werden. Wenn man den in Ligroin unlöslichen Teil zur Entfernung der Naphtalsäure, resp. von Naphtalsäureanhydrit mit Alkali behandelt, so bemerkt man, dass ein roter Rückstand hinterbleibt, der in Alkalien nicht weiter löslich ist. Gräbe und Veillon haben diesen Körper zuerst unter Händen gehabt und haben ihn dadurch gereinigt, dass sie ihn in Chloroform lösten und mit Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, ausfällten.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers liegt gegen 250° und verschiedene Analysen haben ergeben, dass die Annahme berechtigt ist, es läge ein Gemenge von Acenaphtenchinon und Naphtalsäureanhydrit vor.

$$C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} CO \\ >O \\ CO \end{matrix} \right. + \underbrace{C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right>}_{\text{Acenaphtenchinon.}}$$

Ist die Annahme richtig, dass ein Gemenge von diesen beiden Körpern vorliegt, so muss beim fortgesetzten Behandeln mit Alkali das Naphtalsäureanhydrit sich vollständig eliminieren lassen. Ich habe deshalb diesen Körper längere Zeit mit Natriumcarbonat

behandelt. Während 4—5 Tagen wurde er anhaltend in der Wärme mit diesem Lösungsmittel digeriert und dasselbe ungefähr zehnmal gewechselt. Der zurückbleibende Körper krystallisiert aus Benzol in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop als völlig einheitlich erscheinen. Der Schmelzpunkt ging um 25° retour und wurde von mir bei 225° gefunden. Das Produkt schmilzt jedoch schlecht, d. h. innerhalb 5° (220—225°).

Die Zahlen, die bei einer Verbrennung mit Kupferoxyd erhalten wurden, zeigen, dass das Naphtalsäureanhydrit aus der Verbindung verschwunden war und stimmen auf die Formel des Acenaphtenchinon.

0,1343 gr. Substanz gaben:

0,3567 gr. CO_2 = 79,13 % C

und 0,0383 gr. H_2O = 3,2 % H.

Berechnet für $C_{10}\ H_6 <^{CO}_{CO}>$:

% C = 79,12

% H = 3,2.

Die Annahme Quinke's (Ber. XXI, 1463), dass Gräbe vielleicht das γ Naphtochinon unter Händen gehabt hätte, dadurch entstanden, dass einfach bei der Oxydation des Acenaphtens die beiden CH_2 Gruppen abgespalten würden:

$$C_{10}\ H_6\ (CH_2)_2 = \underbrace{C_{10}\ H_6 <^{O}_{O}> O}_{\gamma\ \text{Naphtochinon}} + (CH_2)_2$$

und dass die bei der weiteren Oxydation des Acenaphtenchinons sich bildende Naphtalsäure nur von beigemengten Verunreinigungen herrühre, ist dadurch beseitigt.

Acenaphtenchinon bildet bei der weiteren Oxydation Naphtalsäure, allerdings ist es schwierig, diesen Körper

weiter zu oxydieren, doch gelingt dieses leicht, wenn man die Bedingungen einhält, die Gräbe bei der Oxydation von Phenantrenchinon einhält.

Auf 1 gr. Chinon habe ich 4 gr. Kaliumbichromat, 10 gr. Wasser und 6 gr. konzentrierte Schwefelsäure angewandt. Das Chinon muss sich in höchst fein verteiltem Zustand befinden und erreicht man eine vollständigere Oxydation, wenn man es vorher mit etwas Wasser und Alkohol angefeuchtet hat. Das Ganze wurde während 4 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Bei Einhaltung dieser Bedingungen erhält man quantitative Ausbeute an Naphtalsäure.

Bei der Destillation des Chinons mit Zinkstaub bildet sich Naphtalin, das durch seinen Schmelzpunkt 79° und seine Pigratverbindung nachgewiesen wurde.

Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an, dieses Chinon in grösseren Mengen zu erhalten und habe zu diesem Zwecke bei der Oxydation des Acenaphtens das Kaliumbichromat bedeutend reduziert. Auf 10 gr. Acenaphten habe ich 20 gr. Bichromat angewandt und oxydiert wie gewöhnlich. Man erhält auch hiebei ein Oxydationsprodukt, doch scheint dieses nicht identisch zu sein mit demjenigen, das in geringer Menge bei der Darstellung der Naphtalsäure nach oben angegebener Vorschrift entsteht.